ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

THÈSE
DE PHYSIQUE
ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE
A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS,

Pour obtenir le diplôme de pharmacien de première classe

par ALBERT BOR,
Né à Amiens (Somme).





AMIENS
IMPRIMERIE DE LENOEL-HEROUART, RUE DES RABUISSONS, 30.

1873

ESSAI

SUR

LE PHOSPHORE

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

DIRECTEUR HONORAIRE.

M. Bussy.

ADMINISTRATEURS.

MM. Chatin, Directeur.
Buignet, Professeur titulaire.
Planchon, Professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM. Bussy, chimie inorganique.
Berthelot, chimie organique.
Baudrimont, pharmacie.
Chevallier, pharmacie.
Chatin, botanique.

MM. A. Milne-Edwards, zoologie.
Bouis, toxicologie.
Buignet, physique.
Planchon, histoire naturelle des médicaments.

AGRÉGÉS.

MM. L. Soubeiran.
Riche.
Bourgoin.

MM. Jungfleisch.
Le Roux.
Marchand.

DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

M. Regnauld. | M. Bouchardat.

Nota. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

THÈSE
DE PHYSIQUE
ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE
A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS,

Pour obtenir le diplôme de pharmacien de première classe

par ALBERT BOR,
Né à Amiens (Somme).





AMIENS
IMPRIMERIE DE LENOEL-HEROUART, RUE DES RABUISSONS, 30.

1873

A LA MÉMOIRE DE MA BONNE MÈRE.

A MON PÈRE.

A MES SŒURS.

A MES PARENTS.

A MES PROFESSEURS.

A MES AMIS.

ALBERT BOR.

HYPOTHÈSE

SUR LES

PHOSPHORESCENCES

DIVERS ESSAIS

pour aider à la recherche de la combinaison

DU PHOSPHORE ET DU CARBONE.

PREPARATIONES

CHIMICÆ.

Acidum cyanhydricum aqua solutum.

Acidum succinicum pyrogenæum.

Bromuretum potassicum.

Acetas ammonicus aquâ solutus.

Ioduretum sulfuricum.

GALENICÆ.

Syrupus de quinque radicibus compositus.

Gelatina de lichene islandico.

Extractum Valerianæ alcoole paratum.

Vinum opii compositum.

Adeps porcinus.

OBSERVATIONS

PHYSIQUES ET CHIMIQUES

SUR LE

PHOSPHORE



Quelques mots sur le phosphore.

La nature, qui cache encore tant de mystères, nous a habitué à voir surgir de son sein bien des merveilles, mais qui ne frappent point toutes l'imagination au même degré, qui n'excitent point toutes le même intérêt, la même curiosité.

Parmi tous les corps simples ou composés, aux aspects si variés, aux combinaisons si inattendues, le phosphore est bien certainement l'un de ceux qui a dû le plus étonner lors de son apparition, puisque de nos jours encore il est l'objet de recherches curieuses, de théories diverses, d'hypothèses plus ou moins contestées.

C'est en effet le corps le plus bizarre que l'on connaisse sensible aux plus légères influences ; tantôt il nous effraie par son éclat dans l'obscurité, il ne peut être manié qu'avec une extrême circonspection, on l'obtient ensuite à l'état inerte, maniable pour tous, entièrement différent de celui de tout-à-l'heure.

Ou bien c'est un poison des plus violents, désorganisant tout sur son passage ; il devient corps inoffensif, ne possédant plus de propriété toxique.

On peut présumer que le *phosphore* a été entrevu chez les peuples anciens et connu des prêtres de l'antiquité.

Le Mane Thecel Pharès du festin de Balthasar n'en serait-il pas une preuve ?

Les Egyptiens qui faisaient subir à leurs momies des préparations si longues ont dû avoir une idée de ce corps.

Qu'étaient-ce que ces caractères mystiques, ces lettres de feu qui, sur les pyramides, sépultures de rois puissants, redisaient leurs noms et leurs bienfaits ?

PROPRIÉTÉS ORGANOLEPTIQUES.

Le phosphore est un corps simple, métalloïde; à la température ordinaire il est solide, d'un jaune transparent, sans saveur connue, d'une odeur alliacée très-caractéristique.

Sa propriété de luire dans l'obscurité qui lui a valu son nom le distingue nettement; cette particularité a reçu le nom de *phosphorescence*.

Avant d'aborder l'étude de divers essais de combinaison de phosphore dont je me suis occupé, je vais tâcher d'émettre mes idées personnelles sur ce singulier phénomène.

PHÉNOMÈNES DE PHOSPHORESCENCE.

Toute lueur perçue dans l'obscurité a reçu le nom de *phosphorescence*.

Ces lueurs sont émises par des objets de tant de nature, que l'on est à se demander, si elles peuvent avoir toutes une cause commune, ou si la diversité de ces effets ont des causes diverses aussi.

Nous voyons dans nos pays, certains insectes, appelés *vers luisants* que l'on aperçoit, le soir, à la saison chaude, scintiller dans l'herbe et sur les buissons. Le plus commun est le *Lampyre splendide*

(Lampyrus splendidula de Linné ; plus rarement dans nos contrées, le *Taupin cucujo (Elater noctilucus)*.

Qui n'a caressé un chat dans l'obscurité sans être frappé de ces mille lueurs qui jaillissent sous les doigts.

Le paysan voit souvent dans les temps chargés, les nuits obscures, de vieux troncs d'arbres vermoulus, brisés par la tempête ou tombés par vétusté, paraître au loin étincelants, terrifiants même pour qui ce spectacle est nouveau.

La nuit, au sillage d'un navire ou à distance sur les flots agités, mille points lumineux frappent l'œil émerveillé du voyageur qui fait une première traversée.

Que de corps par le simple choc produisent des étincelles phosphorescentes ; pour n'en citer qu'un bien connu, le sucre, qui n'en a cassé chez lui le soir sans être étonné de ces éclairs rapides qui accompagnent chaque coup de marteau.

Je donnerai à ces phénomènes le nom de phosphorescence innée, par contraste avec une certaine phosphorescence que j'appellerai solaire ou par influence ; j'indiquerai cette dernière en passant.

Un assez grand nombre de corps, quand ils ont été exposés à la radiation solaire, conservent une fois transportés dans l'obscurité la propriété d'y luire un temps plus ou moins prolongé.

Certains ont tellement surpris les chimistes qu'ils ont reçu divers noms tels que les suivants :

Phosphore de Canton (sulfure de calcium).
Phosphore de Homberg (chlorure de calcium).
Phosphore de Bologne (sulfure de barium).

On peut presque dire maintenant que tous les corps sont phosphorescents par influence ; les admirables travaux de M. Becquerel qui est parvenu à montrer et à calculer la durée du phénomène sur un grand nombre de composés par un ingénieux appareil le *phosphoroscope*, semblent l'affirmer.

Il est à remarquer que la phosphorescence masque la surface des corps et qu'elle ne permet plus d'en distinguer la couleur.

Je crois que tous ces effets, y compris en première ligne la propriété lucigène du phosphore, ont une cause commune et unique; c'est le sujet de la nouvelle théorie que je dois exposer.

Phosphorescences naturelles innées.

Prenant en mains les lois de la nature, nous pouvons admettre qu'aucun corps ne peut luire sans qu'il soit, ou dans un état calorifique, ou dans un état électrique.

Dans l'un le phénomène cesse quand tarit la source de la chaleur, dans l'autre le phénomène ne doit cesser que quand la cause de l'électricité manque.

La lumière émergente sous l'influence de ces deux grandes forces physiques est complètement distincte; sous l'une la lueur est continue, s'accroît et diminue graduellement jusqu'à cessation complète; sous l'autre ce n'est pas une lueur proprement dite; c'est un scintillement, une succession capricieuse d'étincelles, mobiles au plus haut degré, toujours aussi intenses les unes que les autres et terminant brusquement.

L'hypothèse du fluide neutre généralement admise par les physiciens, paraît assez confirmée pour servir de base à une théorie nouvelle.

Cette hypothèse consiste à croire à l'existence dans tous les corps de deux électricités négative et positive unies dans des proportions telles, que l'action de l'une neutralise exactement l'action de l'autre.

Le fluide neutre est toujours prêt à se dédoubler; les plus petites influences, les plus faibles actions chimiques, ont le pouvoir de désunir les deux fluides qui ont la tendance incontestée de retourner à leur état normal : on n'a jamais pu estimer la quantité de fluide neutre dont pouvait être chargé un corps, il a été admis qu'il en existait toujours chez lui.

Les corps appelés anélectriques opèrent ce dédoublement et cette reconstitution avec tant de rapidité que rien de visible ne se manifeste.

Ceux nommés idio-électriques produisent un fluide solitaire qui fait sentir quelque temps son action et ne se recombine qu'avec lenteur.

Ces préliminaires, résumé succint des opinions admises par le monde savant, étaient indispensables avant de passer à l'étude des phénomènes que je vais chercher à expliquer.

L'air en tout temps est toujours plus ou moins chargé d'électricité, l'une des causes les plus importantes paraît être l'évaporation continuelle de l'eau.

Cette évaporation est certainement beaucoup plus considérable à la surface des grandes masses, les Océans par exemple.

Quand une eau chargée de sel est exposée à l'air sur une grande surface, tout en donnant lieu à une concentration de la masse saline, elle opère un changement moléculaire manifeste, soit cristallisation momentanée du sel, soit même un échange de plus ou moins grande durée des parties en présence.

M. Pouillet, physicien distingué, avait admis et même démontré expérimentalement, qu'une eau tenant un sel en dissolution et s'évaporant rapidement, laissait s'échapper une vapeur chargée d'électricité positive, tandis que le sel résultat de l'évaporation restait possesseur de l'électricité négative.

Une eau projetée à une certaine hauteur, comme dans le jet d'eau par exemple, laisse retomber des gouttelettes visiblement électrisées.

Phosphorescence de la mer. — Admettons la mer dans un état d'accalmie complète, et étudions le phénomène la nuit ; l'œil au loin ne perçoit rien de particulier, l'évaporation a lieu d'une manière continue, toutes les forces employées et produites ont le temps de reprendre leur équilibre.

Le vent vient-il à souffler avec violence, la surface d'évaporation devient double, triple, quadruple de ce qu'elle était avant pour la même masse d'eau, aussi un spectacle bizarre se présente-t-il, l'Océan paraît lumineux, parsemé d'étincelles brillantes qui répandent au loin

une lueur très-perceptible, très-apparente, mais capricieuse dans ses points d'apparition.

J'admets qu'en ce moment la quantité d'électricité produite est suffisante pour créer ce phénomène.

La vapeur d'eau emportant avec elle, l'une des électricités du fluide neutre, est séparée brusquement de molécules qui restent quelques centièmes de seconde possédant l'autre électricité; l'étincelle jaillit, rapide, peu intense mais en quantité telle que l'œil les aperçoit à plusieurs milles de distance.

Le fait qui semblerait encore confirmer cette théorie c'est l'existence de la phosphorescence de la mer plus apparente, plus répétée, à mesure que l'on s'approche des pays les plus chauds, des endroits les plus mouvementés; les masses d'eau sont rarement phosphorescentes dans les contrées froides.

La vérification de ces phénomènes est si facile qu'à mon avis cette hypothèse dont tous les détails peuvent être observés avec soin, aurait chance si les faits la confirment d'être adoptée.

Ce sujet avait tellement frappé mon imagination que je n'ai pu résister au désir de soumettre mon opinion à votre savante appréciation.

Il semblerait peut-être trop égoïste d'abandonner cette matière sans faire la part des opinions contraires soutenues sur un fait si curieux :

Ce sont, disent des savants, des millions d'animalcules brillants de leur nature qui, soit volent à la surface des flots, soit suivent le mouvement de la vague elle-même.

Bien des raisons à mon sens paraissent infirmer cette idée, l'incommensurable légèreté de ces infiniments petits pourrait-elle les soustraire à la submersion inévitable, qu'amènerait le choc de ces lames, de ces vagues immenses.

S'il en était cependant ainsi, pourquoi ce phénomène qui se produit toujours au sillage d'un navire en marche, se concentre-t-il à la masse du liquide agité, sans s'étendre aucunement à la surface paisible qui la borde ?

Phosphorescence des vers luisants. — Puisque j'en suis aux animalcules phosphorescents , je vais en profiter pour en dire quelques mots.

La question est bien plus délicate certainement, au-dessus de ma portée, aussi tout en essayant de la relier comme explication aux causes que j'admets comme celles de la phosphorescence innée, j'avoue que la suite seule de mon travail m'y entraîne sans me permettre aucune affirmation précise.

La nature, généreuse pour tous, a comblé chacun de ses dons ; aux uns ou aux autres, force morale force physique ; aux petits, instinct de la conservation, moyens propres à se substanter ou à se défendre ; aux infiniments petits, la vie.

La lumière que peut répandre autour de lui le ver luisant est un de ces mystères insondables de la nature. Ce n'est pas un ver proprement dit, c'est un coléoptère, c'est-à-dire un insecte vorace, armé de mandibules puissants : peu actif, peu propre par lui-même à chasser pour sa nourriture, la nature l'a doué d'un appareil destiné à attirer sa proie.

Qui ne sait que la lumière, qui effraye certains gros animaux, attire comme l'aimant presque tous les insectes ailés. Voilà la cause de l'anomalie que présente le Lampyre :

Quant à l'explication du phénomène de lumière, je l'attribue aussi à une suite d'étincelles produites par une contraction musculaire qui peut être cause d'une production d'électricité libre dans des conditions particulières.

Phosphorescence innée proprement dite ou scintillement du phosphore.

Bien des contestations se sont élevées au sujet de la cause de cette phosphorescence, toutes les affirmations se résument en deux idées bien distinctes.

Les uns croient à une véritable combinaison chimique d'ou résulte-

raient les étincelles perçues et se fondent sur ce que le phosphore, étant difficilement dépouillé de la quantité d'humidité qui l'enveloppe toujours, trouverait continuellement à sa surface les éléments propres à cette combinaison : on semblerait même maintenant revenir à cette théorie qui a été un instant abandonnée pour la suivante.

Puisque le phosphore possède la propriété de luire dans beaucoup de gaz où il ne peut trouver d'éléments de combustion, même dit-on dans le vide barométrique le plus complet, on n'a donc pas affaire à une oxigénation lente, ce n'est qu'un phénomène lumineux dont la cause reste entourée de mystère.

Si c'était un phénomène lumineux, c'est-à-dire une phosphorescence solaire au premier degré, les verres de diverses couleurs à travers lesquels le phosphore recevrait l'influence de la lumière modifieraient inévitablement la lueur ; M. Becquerel a prouvé que pour cette sorte de phosphorescence certains rayons ont le pouvoir de l'exalter, tels que les rayons ultra-violets, c'est-à-dire les plus refrangibles. Mais aucune différence n'existe : le phosphore luit avec autant d'intensité qu'il soit conservé sous n'importe quelle teinte ; la couleur seule peut-être modifiée pour l'observateur si différents verres sont interposés entre l'œil et le corps en regard.

Etude des lignes lumineuses. — La raie brillante du phosphore frotté sur un objet est assez curieuse à étudier pour fixer un instant l'attention.

Rien d'une lumière uniforme, aucun nom ne peut lui être mieux attribué que celui de scintillement ; elle est capricieuse dans tout son ensemble ; tantôt d'une obscurité relativement profonde, sortent une infinité de points lumineux qui s'éteignent aussitôt pour se rallumer presque instantanément, tantôt le moindre courant d'air, le moindre souffle fait varier les parties éclairées.

Quand la trace n'est pas chargée, celle d'une allumette par exemple, le jet d'un soufflet interrompt brusquement sa clarté qui reparaît aussitôt que cesse l'air projeté.

A la surface de cette ligne phosphorescente flotte un nuage épais, brillant aussi mais comme par réverbération, d'une production continuelle ; la plus petite parcelle de phosphore en produit une quantité incroyable qui donne bien une idée de la divisibilité de la matière.

Cette atmosphère qui recouvre le trait lumineux avait bien les caractères voulus pour faire croire à la première hypothèse de l'oxidation du phosphore au contact de l'air.

Est-ce seulement de la vapeur de phosphore entraînée avec les produits de combinaison ?

La ligne phosphorescente disparaît lentement même à l'air libre et dure proportionnellement à la quantité du phosphore déposé ; j'ai vu, sur un parquet, des points lumineux produits par la marche, dont l'apparition a duré plusieurs nuits de suite.

Un verre plat est-il appliqué sur une raie lumineuse, si les surfaces adhèrent exactement, la lueur disparaît entièrement ; au moindre mouvement du verre la phosphorescence renaît.

La particularité remarquable, c'est la quantité prodigieuse de traces que peut donner un seul point lumineux ; avec un morceau de flanelle, j'ai obtenu trente et quelques raies brillantes d'une seule petite étoile.

Tout le monde a frotté une allumette et bien peu de personnes se sont rendues compte de la durée de cette ligne lumineuse ; sans cela on n'exposerait pas si souvent des appartements aux odeurs phosphorescentes qui ne peuvent qu'être nuisibles souvent répétées.

La durée, d'après le frottement et l'agitation de l'air varie de 5 à 15 minutes, quelquefois moins, rarement plus : il faudrait un endroit calme, à peine le souffle d'une personne.

Tout d'abord c'est une ligne brillante, scintillant sans discontinuité, qui fait l'effet d'une planche disjointe à travers laquelle filtre un rayon de lumière ; ce n'est qu'un peu plus tard que cette ligne se brise et devient si mobile.

Au bout de 30 à 35 secondes environ apparaît la fumée blanchâtre, obéissant au moindre vent, qui masque presque la raie ; la trace

semble s'échauffer, la fumée s'épaissit, devient considérable à tel point qu'on n'ose s'en approcher.

Quelques minutes se passent, le travail de la combustion continue, puis les ombres apparaissent ; j'appelle ainsi des masses sombres qui semblent s'agiter et traverser la ligne ; aussi bien des fois me suis-je retourné pour m'assurer que la lumière ne venait pas d'une fente existant derrière moi et entre laquelle j'étais interposé.

La netteté des traces lumineuses tient surtout à la surface de frottement plus ou moins unie ; une couche épaisse de peinture nuit très-apparemment à la durée.

Je crois que ce phénomène de phosphorescence, que je nomme phosphorescence par excellence, phosphorescence innée est essentiellement électrique ; c'est-à-dire une série d'étincelles qui engendrent cette apparition lumineuse.

Théorie de la phosphorescence proprement dite.

Le phosphore est un véritable protée, le corps qui en chimie varie le plus d'état apparent ; en effet on le connait transparent, ou incolore ou jaune ; opaque, blanc, rouge ou noir.

Tous ces phosphores paraissent être le résultat d'un état moléculaire particulier ou d'une altération physique de diverses molécules tendant toujours vers la manière d'être la plus stable du corps.

Comme image c'est la jeunesse, l'âge mur, la vieillesse du phosphore : durant les deux premiers âges il brille, au troisième il est éteint ; mais apanage de la matière il peut rajeunir.

Les molécules ont donc un penchant marqué à varier leur arrangement ; la marche ordinaire de la transformation est du jaune au rouge.

Le rouge est ce que l'on peut appeler la transformation de chaleur ; du phosphore ne peut-être chauffé à la moindre température, soit au contact de l'eau, soit dans un gaz inerte sans qu'il y ait production de phosphore amorphe.

Si l'on parvient à le fondre, comme je le dirais plus loin, dans une enveloppe qui le préserve de toutes combinaisons extérieures, on le fait venir à l'état blanc translucide.

Mais aucun dérangement des molécules, surtout quand il est constant ne peut s'opérer sans un dégagement d'électricité.

Quelle peut-être la cause influente de ce changement moléculaire, aussi bien pour tous les corps susceptibles de transformation que pour le phosphore ?

Pourquoi ce métalloïde, dont seul je m'occupe, brille-t-il tant que toutes ses variations l'aient amené à son dernier état allotropique, ou tout phénomène cesse ?

La phosphorescence parait être un des mystères de cette impénétrable nature. L'impression tout-à-fait bizarre que produit le phosphore sur la vue, permet d'émettre sur ce corps, des théories qui paraissent tranchées pour le moment avec celles des autres.

En effet nous savons que tous les corps sont soumis constamment à certaines forces naturelles sans pouvoir s'y soustraire, à la pesanteur, à la chaleur, à l'électricité et au magnétisme terrestre.

Si la pesanteur ne détermine chez toutes les substances reparties à la surface du globe aucune inégalité dans sa manière d'agir, il n'en est pas de même du magnétisme du moins apparemment.

Celui-ci peut, à n'importe quelle distance, pourvu que le corps soit dans des conditions de position, de préparation et de composition voulues lui faire subir une altération, si l'on peut appeler de ce nom un nouvel état qui le différencie des autres, souvent ses voisins, souvent même ses congénères.

En regardant la terre comme traversée par un aimant immense, il peut exister certains corps qui subissent de sa part une influence marquée ; je dirais même plus, tous la subissent et cette influence n'est pas momentanée, elle détermine des phénomènes constants et égaux en force ou en durée.

L'effet constant de ces phénomènes, c'est la séparation des deux fluides

magnétiques admis se disposant dans un ordre marqué par leur propre position.

Par exemple, on trouve dans la nature la pierre d'aimant, pierre qui ne doit certainement sa propriété qu'à l'action terrestre ; ou encore bien des instruments agissant dans le plan de déclinaison se trouvent, après quelque temps d'exercice, fortement aimantés.

Pour moi j'appelle ces corps, corps magnétiques actifs, parce qu'ils révèlent leur magnétisme.

Le phosphore est aussi un de ceux-là, mais ses propriétés physiques y suscitent un phénomène différent ; je le nomme corps magnétique passif : son magnétisme va servir à produire une autre force.

Toute matière est une agrégation d'une infinité de molécules dont on n'a pu déterminer ni la forme ni le volume ; les molécules peuvent être supposées sphériques, ce serait l'opinion généralement admise.

Tout corps sphérique, dans n'importe quelle position, peut recevoir l'influence du magnétisme terrestre.

Ma théorie repose sur cette hypothèse, que sous cette action constante, régulière, indéfinie du couple terrestre, chaque molécule de phosphore se trouve magnétisée ; c'est-à-dire que la séparation de ses deux fluides a lieu et toujours dans un sens identique.

Un corps idio-électrique, quoique ne laissant pas passage à un courant, s'électrise ; mais comment s'électrise-t-il ?

Ce n'est pas en bloc, c'est chaque molécule en particulier et la recombinaison se fait entre chacune d'elles avec lenteur.

L'aimantation est bien plus tenace puisque la force magnétique est continue ; sur les corps que je nommerai idio-magnétiques cette force doit produire des effets dont la puissance égale la durée.

Voilà la cause peut-être probable de tous ces changements moléculaires de la matière !

Voilà peut-être cette force mystérieuse avec laquelle la chimie n'a jamais compté !

Pour ne point quitter le phosphore, de là à la production d'électricité,

de là à l'apparition de ces millions d'étincelles, il y a bien loin encore.

Serait-ce le phosphore qui nous donnerait le nœud de l'association de ces deux forces, le magnétisme et l'électricité, de leur action concurrente ou de la transformation de l'une en l'autre ?

Sera-ce le phosphore qui nous fera saisir le point d'union si longtemps cherché ?

Le phosphore est magnétisé, par suite attraction, mouvement, changement d'état.

Les voila donc en route ces immenses rouages, immenses en quantité, du changement moléculaire.

Ce frottement suffit-il à la production d'électricité, ou bien la force magnétique devient-elle force électrique ?

Mon avis en ce cas sera le plus simple, c'est le mouvement seul qui électrise chaque molécule du phosphore.

Une fois tous ces petits réservoirs moléculaires chargés d'électricités libres, l'explication devient facile et il ne me reste plus qu'à la compléter.

Il existe entre les molécules du phosphore comme de tous les autres corps des espaces produits par leur propre conformation sphérique.

Supposons la surface d'un bâton de phosphore ; l'extérieur seul est brillant ; cela ne doit pas nous étonner, car il est connu que l'électricité libre réside à la superficie des corps.

Chaque molécule du métalloïde est chargée des deux électricités dont la force d'émission est bien minime, mais suffisante pour franchir l'espace lui même si restreint.

L'étincelle jaillit donc entre une molécule et sa voisine, puis deux, puis trois, puis mille ; étincelle invisible seule, mais se répétant avec tant de rapidité, un petit espace en produisant un si grand nombre que l'œil les perçoit et voit même une lueur assez vive pour éclairer les corps tout proches.

Que de millions d'étincelles partent d'un fragment à peine visible, que de travail en si peu de temps, que d'éléments à ce travail !

Pendant que cette électricité se fait jour et réagit, la force magnétique ne s'est pas fatiguée et son action toujours continue fait de nouveau sentir son effet.

Il y a néanmoins des interruptions ; c'est pendant la neutralisation des deux fluides, c'est pendant le temps nécessaire au mouvement moléculaire. Aussi le manque d'uniformité dans la manière de luire est bien le caractère spécial du phosphore : une suite de scintillements locaux, qui par suite de la rapidité et du peu de durée doivent être très-mobiles ; c'est ce que confirme l'observation approfondie.

La production de chaleur inévitable sous l'action des différents phénomènes physiques que je viens d'énumérer, est aussi expliquée et va nous donner la clef des phénomènes chimiques qui vont suivre.

Un morceau de phosphore, abandonné à l'air, s'échauffe rapidement et arrive assez promptement à la température nécessaire à son inflammation.

Mais ce calorique dégagé peut varier suivant les circonstances de la température, du véhicule ambiant ou de la pression ; c'est aussi le fait de l'expérimentation.

Cette quantité de chaleur est excessivement minime ; or quand l'étincelle ne peut provoquer d'effets subséquents, le fluide enveloppant le phosphore est plus que suffisant pour contre-balancer l'augmentation de température.

Si au contraire le phosphore vient à se trouver dans un milieu comburant, il est facile à prévoir que ses propriétés calorifiques vont s'en trouver exaltées et qu'une affinité chimique va être en jeu ; point capital, ces combinaisons ne sont que la suite de l'état permanent d'électricité de ce corps et en résultent, mais ne précèdent ni n'accompagnent pas ce phénomène électro-lumineux.

Bien d'autres explications nous sont aussi dévoilées, le métalloïde peut luire dans certains gaz autres que l'air ; il peut briller dans le vide barométrique.

Est-il à croire que cette électrisation indirecte ne puisse être modifiée par diverses causes ?

Tout phénomène naturél a des forces antagonistes qui tendent à le diminuer, l'arrêter, l'anéantir, je l'entends, comme phénomène physique.

La basse température est une des conditions, qui modifie d'une manière spéciale la phosphorescence proprement dite : il y aurait alors une contraction moléculaire, qui combattrait et rendrait insuffisante l'influence terrestre.

Toute pression ralentit le phénomène de la phosphorescence ; elle peut même l'annuler entièrement. Nous avons vu la lame de verre, appliquée sur une trace lumineuse, la faire disparaître : l'élasticité naturelle du corps la fait renaître.

Il resterait à expliquer pourquoi le phosphore ne luit pas dans l'oxygène pur et sec à la pression ordinaire, et au-dessous de 30° ; pourquoi il ne luit pas dans divers autres gaz.

Là se présente encore une observation curieuse et qui, je crois, n'a pas été jusqu'ici appliquée à la phosphorescence.

Le phosphore brille dans tous les gaz dont le coefficient de dilatation est semblable à celui de l'air atmosphérique; il cesse de luire si le coefficient devient plus élevé.

Il scintille dans l'hydrogène, l'air, l'azote, l'acide carbonique ; mais ne brille plus dans l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, le chlore, le cyanogène.

Corrélation bizarre qui loin de miner la nouvelle théorie semblerait la confirmer.

Quant aux fumées blanches produites par l'oxydation à l'air, je ne voudrais pas laisser croire que c'est la simple réverbération qui les rendent lumineuses : non, certainement, je vais me faire comprendre.

Elles perdent très-vite ce caractère ; à peine de quelques centimètres au-dessus du dernier point éclairé, elles redeviennent obscures et se répandent inaperçues dans l'air.

Vu l'impression bien différente que ce nuage flottant produit sur la rétine, après des observations fréquentes et minutieuses, j'émets l'avis

que la clarté visible en cette circonstance n'est plus une phosphorescence innée mais une simple phosphorescence par influence ; en effet ces fumées semblent après avoir été exposées à cette lumière relativement vive d'où elles dérivent, avoir concentré le lumineux suffisant pour affecter la vue quelques secondes encore ; je ne mets pas en doute que la chaleur présidant à leur formation, les différents composés qui naissent, tels que l'eau oxygénée et les combinaisons azotées y apportent leur bonne part, mais seulement comme susceptibles de développer l'impression par influence.

Ce sont donc dans ce cas les composés solides formés qui possèdent cette propriété décrite par M. Becquerel et qui la communiquent à ce nuage blanchâtre voilant la raie phosphorescente.

Malgré tout, il existe encore bien des anomalies : la vapeur de certains liquides volatils, les carbures d'hydrogène par exemple, empêche totalement le phosphore de luire dans l'obscurité ; mais tous les corps qui émettent des vapeurs à la température et à la pression ordinaires (vapeurs sensibles) masquent le phénomène.

Ce n'est donc aussi qu'une simple action physique que je rapporterai à l'observation faite sur ces gaz dont la dilatation dépasse celle de l'air, de l'hydrogène, de l'azote ou de l'acide carbonique. Cette vapeur de liquide n'augmente-t-elle pas le coefficient de dilatation du mélange, n'accroît-elle pas la pression à laquelle le phosphore est si sensible à cause de son élasticité remarquable.

Alors le phosphore, n'obéissant plus à l'influence magnétique, devenant corps ordinaire, perd cette énergie de mouvement et d'affinité qui le caractérise en toute autre circonstance.

Pour me résumer et réunir dans un tableau succint toute ma nouvelle théorie j'ajouterai ces quelques mots :

Tout changement moléculaire a pour cause l'action du magnétisme terrestre.

Le magnétisme ne fait qu'engendrer le mouvement;

Quand il y a mouvement, il y a électricité ; quand le mouvement est rapide, l'électricité est visible :

Voilà la phosphorescence.

Elle est modifiée par deux causes : la température, la pression, mais moins sensible à la température qu'à la pression.

Enfin ce n'est qu'un phénomène physique, la marche du phosphore vers l'état stable prescrit par les lois immuables de la nature.

Comprenant bien ce que vaut une théorie que ne confirment point les faits, je m'efforcerai dans de nouveaux travaux de fournir une série de preuves expérimentales seules capables de porter la conviction dans les esprits.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.



Le phosphore est rangé, comme rapport d'affinité chimique dans un groupe qui comprend trois métalloïdes, l'*azote*, le *phosphore*, l'*arsenic*.

Vis-à-vis de l'hydrogène et de l'oxygène, ces trois corps se comportent d'une manière suffisamment uniforme, tout en offrant chacun des anomalies particulières.

Comme combinaison avec l'hydrogène nous pouvons mettre en regard :

$$AzH^3 — PhH^3 — AsH^3$$

Trois gaz avec odeur caractéristique, possédant une densité croissante, allant de l'azote à l'arsenic ; leurs propriétés basiques sont en raison inverse de leur densité.

Cette affinité pour l'hydrogène est le rapprochement le plus complet de ces trois métalloïdes. Ainsi la chimie organique indique des séries de dérivés homologues de l'ammoniaque et qui sont désignés sous le nom de phosphines et d'arsines.

Avec l'oxygène on obtient bien des combinaisons toutes acides, affectant des formules similaires, mais n'offrant pas toutes la même stabilité, du moins dans l'ordre que semble indiquer leur groupement.

Je ne ferai que citer :

$$AzO^3 — PhO^3 — AsO^3$$

Quant aux combinaisons,

$$AzO^5 — PhO^5 — AsO^5$$

l'une est bien liquide, les deux autres solides et très-solubles dans l'eau , mais la première est monobasique, les autres polybasiques.

Ces trois corps simples sont décomposables par le charbon, mais ne fournissent pas des produits analogues ; le plus fixe au lieu d'être le dernier n'est que l'intermédiaire.

Le phosphore, de même que ses deux compagnons, se combine presque avec tous les métalloïdes ; mais à l'égard des métaux, tandis que l'azote s'associe difficilement avec eux, le phosphore et l'arsenic donnent une série importante de composés binaires.

Deux métalloïdes seuls semblent faire exception : le carbone et le bore.

Cependant l'azote, le chef de groupe, forme avec le carbone un composé stable, le premier radical découvert en chimie, le cyanogène (C^2Az), gaz d'une densité forte, et qui pour sa part pourrait être rangé dans la classe du chlore.

Y avait-il à espérer que le phosphore dut donner une combinaison de même formule : C^2Ph.

Malgré mes faibles connaissances en chimie, j'ai osé me livrer à la recherche de cet inconnu, bien loin d'être assuré du succès, mais dans l'espoir que peut-être mes divers essais mettraient sur la voie de bien plus habiles.

Ma première opération a été de distiller du phosphore, d'abord afin d'en avoir de plus pur pour mes expériences, de plus, dans l'espoir d'obtenir le phosphore noir.

Désireux de pouvoir dépouiller le phosphore complètement de son humidité et de le peser facilement à l'air, j'ai imaginé de dorer les petits bâtons obtenus par le moulage du phosphore distillé.

Cette opération réussit très-vite dans un soluté de chlorure d'or

brun assez concentré ; elle se fait mais plus lentement, dans une dissolution plus étendue.

Quelques heures ordinairement suffisent pour obtenir une couche d'or capable de préserver le phosphore de toute altération de la part de l'air.

Avant la dorure il faut avoir soin de couper nettement les extrémités de chaque bâton, d'éviter en somme toute aspérité.

Le phosphore doré est lavé à l'eau distillée puis séché convenablement ; il peut être manié sans aucune crainte et ne répand à l'air aucune odeur sensible.

Pour donner une idée de la résistance de l'enveloppe, je citerai l'expérience suivante :

J'ai soumis un petit bâton de phosphore doré à la température de 75 à 80°, dans de la glycérine, pendant environ 15 minutes. Le phosphore fond, (et l'on peut s'en assurer en crevant en ce moment la couche d'or à l'aide d'une aiguille) mais ne rompt pas son enveloppe; on peut ainsi le chauffer et le refroidir plusieurs fois ; le bâton obtenu est entièrement transparent, exactement comme une baguette de verre.

Une fois l'ayant refroidi brusquement, après avoir coupé un de ces bâtons dorés, j'ai crû à l'aspect avoir affaire à du phosphore noir ; il paraissait d'un gris ardoisé, dans toute sa profondeur, mais j'ai été bien vite détrompé en le dépouillant de la feuille d'or : ce n'était qu'un effet d'optique, la lumière ne pouvant pénétrer que par le haut, le morceau formait glace.

Les divers procédés que j'ai mis à l'essai pour l'obtention du composé C^2Ph, sont au nombre de six :

1° Le phosphure de Cyanogène chauffé dans un courant d'hydrogène.

$$(C^2Az)^3\ Ph + 13H = C^2Ph + 3AzH^3 + C^4H^4.$$

2° La réaction, dans un eudiomètre, et avec le concours d'une série

d'étincelles électriques, des deux gaz : le Cyanogène et l'hydrogène phosphoré gazeux.

$$C^2Az + PhH^3 = C^2Ph + AzH^3.$$

3° Un courant de Cyanogène traversant un tube de porcelaine contenant du phosphure de cuivre élevé à une température modérée.

$$C^2Az + Cu^2Ph = C^2Ph + Cu^2Az.$$

4° Du phosphure d'hydrogène gazeux passant sur du charbon porté au rouge.

$$PhH^3 + 2C = C^2Ph + 3H.$$

5° L'action du sesquichlorure de carbone sur de l'hydrogène phosphoré gazeux.

$$C^4Cl^6 + 2PhH^3 = 2\ (C^2Ph) + 6HCl.$$

6° Enfin l'action du protochlorure de phosphore sur les carbures d'hydrogène, soit gazeux, soit liquides.

$$2\ (C^{20}H^{16}) + 4PhCl^3 = C^{20}H^{12}Cl^4 + 4\ (C^2Ph) + 8HCl + 3\ (C^4H^4).$$

$$2C^{12}H^6 + 2PhCl^3 = C^{20}H^7Cl + 2\ (C^2Ph) + 5HCl.$$

$$C^4H^4 + 2C^2H^4 + 4PhCl^3 = 4\ (C^2Ph) + 12HCl.$$

1er Essai.

Phosphure de cyanogène et hydrogène.

$$(C^2Az)^3\ Ph + 13H = C^2Ph + 3AzH^3 + C^4H^4.$$

Dans un travail de M. Cenedella, on trouve ainsi décrite la préparation du phosphure de cyanogène.

« Chauffez une partie de phosphore avec quatre parties de cyanure » de mercure : on doit opérer avec précaution et sur une petite quan- » tité de matière, car le mélange détone très-facilement. Le corps » obtenu est solide, blanc, très-volatil et rappelant les deux odeurs du » phosphore et du cyanogène. »

Après avoir essayé prudemment, j'ai agi sur d'assez fortes quantités et jamais aucune détonation n'est venue entraver mes expériences.

Je suppose que ce chimiste employait le cyanure de mercure imparfaitement desséché et contenant de l'oxyde de mercure : il pouvait y avoir production de fulminate à base de ce métal.

Dans une cornue communiquant avec un petit ballon refroidi, a été chauffé le mélange de phosphore et de cyanure de mercure, la température ne demande pas à être très-élevée, environ 300°.

Des vapeurs qui paraissent blanchâtres, parcourent tout l'appareil et viennent se condenser dans le ballon en le tapissant d'une poussière jaunâtre, il y a également production d'hydrogène phosphoré reconnaissable à son odeur caractéristique, mais non spontanément inflammable.

L'opération est assez vite terminée ;

L'équation suivante peut rendre compte de la réaction :

$$3(HgC^2Az) + 2Ph = (C^2Az)^3Ph + Hg^3Ph.$$

Le composé obtenu est un corps pulvérulent, d'un jaune rougeâtre, ne brillant pas dans l'obscurité et possédant l'odeur du phosphore unie à celle peu marquée du cyanogène.

La chaleur enflamme ce corps qui brûle avec une flamme verdâtre. Il fond quand on le chauffe, le phosphore brûle et donne de l'acide phosphorique ; la masse se boursoufle, dégage de l'azote et laisse un résidu volumineux de charbon.

Mais chauffé dans un courant d'hydrogène sec, le phosphure de cyanogène ne m'a pas donné de résultats bien certains :

Il paraîtrait y avoir formation d'ammoniaque, de phosphore rouge, de divers carbures d'hydrogène et de charbon qui n'entrerait pas en combinaison.

2e Essai.

Cyanogène et hydrogène phosphoré gazeux.

$$C^2Az + PhH^3 = C^2Ph + AzH^3.$$

L'expérience a été plus longue à exécuter qu'elle ne le sera à expliquer.

Dans un eudiomètre avec armure métallique, j'ai fait arriver d'abord deux volumes de cyanogène, puis trois volumes d'hydrogène phosphoré gazeux.

A l'aide d'une bobine d'induction une série d'étincelles a traversé le mélange pendant deux heures, le volume a diminué graduellement (1/5 environ) et au bout de ce temps est devenu fixe ; deux heures encore n'ont rien changé à son état.

Il y a eu diminution de volume, il y a dû y avoir combinaison.

A la vue, dans l'intérieur de l'eudiomètre, aucun phénomène visible ne s'est manifesté, ni dépôt de charbon ni dépôt de phosphore.

Le nouveau produit gazeux n'est plus inflammable, il est bien plus dense encore que le cyanogène, son odeur n'est plus celle de ce dernier gaz, il est décomposé par les acides sulfurique et chlorhydrique en donnant un précipité jaune contenant beaucoup de phosphore.

C'est une odeur toute particulière, piquante aussi, mais repoussante, tenace et suffocante.

Le C^2Ph entre-t-il dans cette combinaison et que devient l'ammoniaque formée ?

Nos moyens de production et de conservation des gaz dans nos petits laboratoires sont très-insuffisants. Ces opérations sont longues et ne peuvent être répétées bien des fois.

Toutes mes réflexions m'ont fait admettre la réaction suivante :

$$C^2Az + PhH^3 = C^2H^3Ph + Az.$$

C'est-à-dire la formation d'un phosphomethyle ; n'est-ce point trop m'avancer ?

Je ne puis passer sous silence un fait curieux qui m'a frappé pendant le cours de cette expérience.

Quand j'ai dû préparer du cyanogène, j'avais pensé à recevoir le gaz sur la glycérine ; combien j'ai été étonné de voir la glycérine, non pas seulement absorber, dissoudre du cyanogène, mais s'altérer visiblement.

Je mis immédiatement de côté une éprouvette remplie de gaz et plongeant dans ce liquide.

Au fur et à mesure que la glycérine gagnait dans l'éprouvette, les gouttelettes, qui imprégnaient les bords de celle-ci, prenaient au contact du gaz une teinte rougeâtre foncée, formaient un liquide qui, coulant le long des bords, traversait sans s'y mêler la glycérine elle-même et venait former dans le fond une couche brunâtre très-apparente.

Le lendemain, la couche formée était très-épaisse ; je l'ai mise de côté pour l'étudier.

Ce liquide a une densité plus forte que celle de la glycérine, mais s'y mêle complètement par l'agitation ; comme elle, il est soluble dans l'eau, mais en partie seulement soluble dans l'alcool, tout-à-fait insoluble dans l'éther.

J'ai dit que sa couleur en masse était très-foncée et d'un jaune rougeâtre ; quant à son odeur elle est éthérée, aigre, peu agréable ; sa saveur est sucrée et laisse un arrière-goût amer.

Rien que pour faciliter son étude, j'appellerai ce liquide la cyanoglycérine ; il n'est pas sensible au papier réactif.

Les acides sulfurique et chlorhydrique n'ont pas d'action sur lui, l'acide azotique modifie sa coloration ; la cyanoglycérine ne précipite pas les sels d'argent ; l'oxygène et l'hydrogène naissants la décolorent entièrement, elle brûle avec une flamme un peu moins éclairante, plus bleuâtre que la glycérine elle-même.

Soumise à une distillation ménagée et fractionnée, la glycérine non attaquée distille d'abord ; la température s'élève, puis vers 200° environ passe dans le récipient une sorte d'huile neutre, jaune, épaisse qui a comme caractère particulier une odeur d'amandes grillées, qu'elle peut communiquer à une forte proportion d'eau.

Le résidu de la distillation est une masse foncée en partie soluble dans l'eau qu'elle teinte fortement.

J'ose à peine me prononcer sur ces diverses combinaisons, y a-t-il eu formation d'acide cyanhydrique et cet acide a-t-il réagi sur la glycérine, est-il survenu un produit de substitution qui serait la monocyanhydrine,

$$C^6H^7 (C^2Az) O^4.$$

par substitution d'un équivalent de cyanogène à un d'hydrogène et par l'élimination ou la décomposition d'un certain nombre d'équivalents d'eau.

Toujours est-il que, lors de son altération, la glycérine n'absorbe pas tout le cyanogène ; le gaz restant serait-il un produit de décomposition ?

3e Essai.

Cyanogène gazeux sur du phosphure de cuivre.

$$C^2Az + Cu^2 Ph = C^2Ph + Cu^2Az.$$

Je ne m'arrêterai pas longtemps sur ce mode d'opérer, qui aurait eu quelque chance de résultat, si le composé binaire cherché, devait-être gazeux, ce qui, comme je le dirai dans la suite, ne parait pas probable.

Je vais citer les diverses réactions qui se produisent suivant la manière dont est conduite l'opération.

Le phosphure de cuivre avait été préparé par la décomposition du phosphate neutre de cuivre dans un courant d'hydrogène à une température peu élevée.

Quand on fait passer du cyanogène sur du phosphure de cuivre (Cu^2Ph) peu chauffé, le gaz passe presque sans décomposition à peine une légère formation d'azote.

Si l'on chauffe plus, le tube de dégagement devient lumineux et c'est presque uniquement de l'azote qui se dégage. Cependant le tube de porcelaine, à la partie sortant du fourneau à réverbère, se trouve intérieurement tapissé d'une poudre blanchâtre qui paraîtrait avoir le caractère du composé nommé azoture de phosphore ; serait-ce la réaction directe de l'azote et du phosphore à cette température, je ne le pense pas ; il paraîtrait plus naturel de supposer que c'est l'influence du phosphore sur l'azoture de cuivre formé.

$$2C^2Az + Cu^2Ph = Az^2Ph + 4C + 2Cu.$$

4e Essai.

Phosphure d'hydrogène gazeux sur du charbon porté au rouge.

$$PhH^3 + 2C = C^2Ph + 3H.$$

Cette fois il paraîtrait y avoir combinaison du phosphore et du carbone ; l'excès du charbon est, après l'opération, d'un gris jaune possédant une odeur de phosphore, pour ainsi dire dénaturée, supportant une température relativement élevée sans perdre ce caractère, se décomposant cependant au contact de l'air, au rouge, en fournissant de l'hydrogène phosphoré et de l'acide phosphorique.

Ce corps jaunâtre a une réaction faiblement acide dûe probablement à une petite quantité d'acide phosphorique formée.

Les produits gazeux recueillis sont : Un mélange de phosphure d'hydrogène et d'hydrogène ; et aussi mais en quantité très-minime des hydrogènes carbonés.

C'est alors que je me suis demandé si ce n'était point par l'entremise de ces carbures formés et presque aussitôt décomposés, que le phosphore pouvait entrer en combinaison.

Voilà la cause de mes recherches ultérieures sur les carbures d'hydrogène.

5e Essai.

Sesquichlorure de carbone et hydrogène phosphoré gazeux.

$$C^4Cl^6 + 2\ PhH^3 = 2\ (C^2Ph) + 6HCl.$$

Il est impossible d'opérer dans un tube de porcelaine car le tube adducteur est très-vite obstrué par une foule de petites lames translucides qui ne sont que du sesquichlorure de carbone sublimé.

J'ai dû faire passer dans un tube de porcelaine très-long et chauffé seulement à sa partie antérieure de la vapeur de sesquichlorure de carbone et du gaz hydrogène phosphoré.

Aussitôt que l'hydrogène phosphoré entre en présence, il y a une formation importante d'acide chlorhydrique, la combinaison paraît très-vive et des détonations très-répétées se font entendre, (j'ai eu plusieurs tubes brisés pendant l'expérience).

Voici mes suppositions au sujet des diverses réactions :

A la température de l'expérience le chlorure d'ethylène perchloré semble perdre une partie de son chlore, car tant que le phosphure d'hydrogène ne passe pas il y a dégagement de chlore.

Aussitôt que celui-ci se mélange au sesquichlorure le chlore libre décompose l'hydrogène phosphoré, pour produire de l'acide chlorhydrique, en même temps qu'un chlorure de phosphore prend naissance.

Cet échange se fait si vivement que le protochlorure de phosphore ne résiste pas à cette élévation de température, il y a formation de phosphore rouge (on en retrouve une grande quantité dans le tube) et tout l'appareil est lumineux.

Cette opération est assez dangereuse et je ne l'ai renouvelée qu'un très-petit nombre de fois.

6e Essai.

Protochlorure de phosphore sur les carbures d'hydrogène.

Dans une petite éprouvette pleine de mercure, j'ai fait arriver un certain volume de gaz à l'éclairage, puis, à l'aide d'une petite boulette de papier filtre, quelques gouttes de protochlorure de phosphore.

Aussitôt que ce corps fut monté dans l'atmosphère gazeuse, le mercure descendit avec rapidité et le volume intérieur devint triple de ce qu'il était au début, il y avait donc eu combinaison entre les éléments des carbures d'hydrogène et le chlorure phosphoreux.

Formation d'acide chlorhydrique, peut-être d'hydrogène phosphoré,

mais en outre une poudre jaune noirâtre recouvrait le papier imprégné du composé phosphoré.

Un autre essai préliminaire a été exécuté comme il suit :

Dans un verre de montre deux grammes d'essence de térébenthine ont été mélangés rapidement avec vingt gouttes de protochlorure de phosphore, aussitôt a eu lieu un dégagement abondant sans formation d'hydrogène phosphoré.

Le verre placé sur une brique chaude, l'essence s'est rapidement évaporée et a laissé un résidu presque solide, gluant, produit de décomposition de l'essence de térébenthine sous l'influence du chlore et du phosphore.

Ce résidu était rougeâtre, un peu jaune, dans lequel semblaient suspendues des parcelles jaunes elles-mêmes ; le tout a été lavé à l'éther et versé dans une petite capsule de porcelaine puis évaporé de nouveau au bain de sable.

J'ai soumis le tout à une calcination, qui a laissé une masse volumineuse de charbon, retenant encore le phosphore en combinaison, puisqu'une parcelle, présentée au bout d'un fil de platine, dans la flamme extérieure d'une lampe à alcool, a donné, bien assez longtemps pour en juger, cette flamme verte caractéristique du phosphore en combustion.

Pour m'assurer que ce corps n'était pas passé à l'état d'acide phosphorique, j'ai essayé la masse reprise par l'eau distillée chaude, elle n'était point sensiblement acide, mais traitée par l'acide azotique à l'ébullition et poussée de nouveau à la calcination, tout le phosphore fut transformé en acide phosphorique, reconnu d'abord à sa réaction fortement acide, puis au précipité gélatineux donné dans l'azotate de baryte, précipité entièrement soluble dans l'acide azotique.

La formule expliquant cette réaction serait :

$$2\ (C^{20}H^{16}) + 4\ PhCl^{3} = C^{20}H^{12}Cl^{4} + 4\ (C^{2}Ph) + 8HCl + 3\ (C^{4}H^{4}).$$

J'ai répété cet essai sur une proportion un peu plus importante et concurremment avec l'essence de térébenthine et la benzine.

La chaleur dégage d'abord une grande quantité d'acide chlorhydrique et une espèce de camphre volatil au-dessous de 170°.

En soutenant ce degré de chaleur, des deux côtés la masse devient jaune rougeâtre et reste stable à cette température.

La réaction est plus active sur la benzine que sur l'essence mais le résultat est exactement le même.

Il semble rester dans les cornues un camphre liquide, mais visqueux, ne distillant qu'à 200 et quelques degrés et laissant pour résidu un corps jaune, supportant une bien plus haute température sans se décomposer.

Il n'est pas étonnant que le résidu laissé par la benzine soit moins considérable, d'abord parce que les points d'ébullition sont bien différents, de plus parce que l'essence sous l'action des acides donne une foule de produits isomères plus fixes que l'essence même.

Ces combinaisons visqueuses semblent protéger le phosphore ou les produits phosphorés contre l'oxydation.

En continuant l'action de la chaleur, le résidu de la benzine est resté le même, tandis que le second est devenu brun conservant toujours quelques flocons jaunes ; cette teinte était probablement due, à ce que l'essence contenait un hydrate, à la formation d'acide phosphorique et à la réaction de ce corps sur le carbure.

Une fois la stabilité sans émission de vapeur obtenue, la cornue benzine a été traitée à feu nu jusqu'au dégagement de la première bulle d'hydrogène phosphoré s'enflammant à l'air et donnant cette odeur et cette couronne caractéristiques ; mais le résidu est toujours resté jaune sans altération.

Une combinaison de phosphore s'était donc formée résistant à une température élevée.

Pour l'essence de térébenthine les produits à ces degrés de chaleur ne se révèlent pas de la même manière, l'hydrogène phosphoré ne s'enflamme pas à l'air, cependant il est reconnaissable à son odeur alliacée, cela tient probablement à une certaine quantité d'acide chlorhydrique qui devient libre et qui lui enlève cette propriété.

Cette fois la masse est devenue comme une poussière brunâtre, entourée d'un cercle jaune.

Les deux masses reconnues acides ont été traitées avec soin jusqu'à ce qu'elles ne présentent plus ce caractère.

La benzine a laissé une matière pulvérulente, s'agglomérant sous l'eau en une boule pâteuse qui a été lavée complètement : elle retenait beaucoup de phosphore en combinaison.

Séchée et reprise par l'acide azotique, elle dénote après calcination une forte quantité d'acide phosphorique.

Il en a été de même de l'essence de térébenthine, mais le dépôt s'est fait plus lentement et a donné à l'eau une émulsion jaune pâle.

Ces résidus glutineux se dissolvent dans la soude caustique ; en saturant par un léger excès d'acide chlorhydrique, il y a dégagement d'un corps gazeux, possédant une odeur caractéristique ayant quelque analogie avec le cyanogène.

Si l'on traite dans l'eau distillée par l'hydrogène naissant, la liqueur, une fois éclaircie et saturée, précipite par l'azotate d'argent ; le précipité est rosé et loin de posséder tous les caractères du chlorure d'argent.

Une nouvelle expérience a été tentée sur une quantité plus grande de produits.

A la température de 170° comme précédemment ce liquide devient jaune rougeâtre et un dépôt d'un rouge foncé commence à se former.

Le liquide rouge lavé à l'éther donne par le nitrate d'argent un précipité brun, insoluble dans l'acide chlorhydrique, un peu attaqué par l'acide azotique et noirci instantanément par l'ammoniaque.

La chaleur étant continuée, la liqueur se fonce et le dépôt plus abondant prend une couleur rouge de sang. Ce dépôt s'émulsionne dans l'eau et se dissout dans la potasse caustique, il donne un précipité blanc sale par l'azotate d'argent, soluble cette fois dans l'ammoniaque.

L'alcool dissout avec lenteur mais enfin dissout le residu rougeâtre ;

le sel d'argent y donne un précipité qui retient presque tout le phosphore en combinaison;

L'alcool qui surnage donne avec le chlorure d'or de jolis petits cristaux verts qui brûlent avec la flamme verte admirable des sels d'or.

Je suppose qu'ils sont formés par l'action des hydrogènes carbonés en solution dans l'alcool.

Dans cette masse rouge, j'ai recherché en vain les traces d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique.

La combustion en vase clos ne donne pas d'acide carbonique, mais mais un produit qui colore l'azotate d'argent en noir.

Une fois débarrassée de tous les composés volatils audessous de 300°, la liqueur rouge visqueuse lavée à l'éther et abandonnée à l'évaporation à l'air libre laisse trois couches bien distinctes : un liquide onctueux noir ne contenant pas de phosphore; une couche aqueuse jaune très-acide; un précipité sous la forme d'une poudre gris chamois : cette poudre contient presque tout le phosphore, détone en s'enflammant et brûle avec une flamme verte.

Enfin un dernier essai a été tenté avec la benzine et le protochlorure de phosphore dans l'obscurité.

Les produits de distillation ont été reçus, en partie dans un soluté d'argent, en partie dans l'eau distillée.

Formation d'un précipité abondant caillebotté mélangé d'une matière noire, à odeur empyreumatique, le tout très-acide.

Presque à la fin de la distillation, les tubes de dégagement deviennent visiblement lumineux et il reste dans la cornue contre les bords une matière résinoïde, et au fond un liquide qui en se refroidissant se prend en une masse jaune.

Cette matière solide que nous avons retrouvée dans toutes les expériences, résistant à une température élevée, ne contenant ni acide phosphoreux, ni acide phosphorique, distille difficilement et vient tapisser les parties supérieures de la cornue et un peu de l'allonge.

Mais à la température à laquelle il faut opérer, elle paraît subir

une décomposition ; du phosphore serait mis à nu, car chaque dépôt cristallin donne durant quelques instants une légère lueur.

Ces cristaux jaunes fument un peu à l'air, mais ne s'enflamment pas, ils brûlent avec facilité, donnent une flamme verte, produisent de l'hydrogène phosphoré, des acides du phosphore et un résidu charbonneux.

Quand, à l'aide de la chaleur, on a obtenu cette distillation de la matière jaune, la cornue ne possède plus dans le fond qu'une masse noire verdâtre, contenant encore beaucoup de phosphore et parsemée de petits points couleur vermillon ; l'odeur est camphrée avec arrière-goût de benzine.

La représentation de la formule serait :

$$2C^{12}H^{6} + 2PhCl^{3} = C^{20}H^{7}Cl + 2\ (C^{2}Ph) + 5HCl.$$

Les quantités minimes obtenues de ces divers produits m'ont empêché de pouvoir définir complètement tant leur nature que leur composition.

En admettant que j'aie pu accorder à ce travail le temps qu'il nécessitait, mes seules forces n'auraient probablement pas suffi à me faire obtenir un résultat favorable.

Aussi n'ai-je pas essayé pour toutes les expériences que je viens de relater d'établir les formules des réactions : celles-ci m'ayant paru trop complexes.

Toutefois je prends la liberté d'émettre comme conclusion de ce travail (et je me bornerai seulement à les indiquer) les diverses présomptions qu'ont fait naitre en moi le résultat de tous ces essais.

Je ne les soumets qu'avec une grande réserve, puisqu'aucun résultat définitif ne peut me permettre d'affirmation.

Le phosphore semble entrer en combinaison stable avec les éléments des carbures d'hydrogène.

Si l'on parvient un jour à isoler le composé $C^{2}Ph$ toutes mes suppositions me porteraient à croire :

Qu'il serait solide à la température ordinaire, d'un gris jaunâtre ;

Que son point de fusion serait entre 200 et 250° ;

Qu'il serait décomposable à une température élevée en acide phosphorique et en charbon ;

Peu soluble dans l'eau, plus dans l'alcool et dans l'éther ;

Inattaquable par les acides sulfurique et chlorhydrique mais décomposé par l'acide azotique.

Je pense, mais comme simple supposition, que ses oxacides seraient plus stables que ses hydracides.

Enfin théoriquement sa densité serait. . . 5,15

son équivalent 537,50. 42,96

et sa composition en centièmes. . .	Ph. . . . =	72,00
	C^2. . . . =	28,00
		100,00



Vu,
E. BAUDRIMONT.

Vu,
Le Directeur,
O. CHATIN.

Vu et permis d'imprimer,
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris.
A. MOURIER.

Amiens. — Imp. de Lenoel-Herouart, rue des Rabuissons, 30.